



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 197 25 004 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
A 61 K 7/09

②1 Aktenzeichen: 197 25 004.1  
②2 Anmeldetag: 13. 6. 97  
④3 Offenlegungstag: 24. 12. 98

DE 197 25 004 A 1

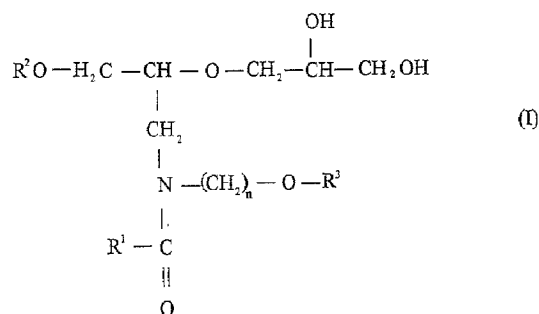
⑦1 Anmelder:  
Goldwell GmbH, 64297 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:  
Rose, Burkhard, 64297 Darmstadt, DE; Nöcker,  
Bernd, Dr., 64372 Ober-Ramstadt, DE; Hirano, Aya,  
Sumida, Tokyo, JP

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 1 95 40 054 C1  
FR 27 40 031 A1  
US 52 94 444

⑤4 Mittel zur dauerhaften Verformung von menschlichen Haaren und Fixiermittel hierfür

⑤7 Ein Mittel zur dauerhaften Verformung von menschlichen Haaren und ein Fixiermittel für Dauerwellen auf wäßriger Basis enthält mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



DE 197 25 004 A 1

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, R<sup>3</sup> für eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppe steht, und n eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3, ist.  
Dadurch werden Wellwirksamkeit und haarkonditionierende Eigenschaften erhöht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Dauerwellmittel mit guter Wellwirksamkeit, das jedoch gleichwohl eine haar-schonende Behandlung gewährleistet und dem Haar Elastizität, Volumen und Sprungkraft verleiht.

Die Dauerwellung erfolgt bekanntlich in zwei Behandlungsschritten, der reduktiven Spaltung der Cystin-Disulfidbrücken des Haares durch Einwirkung eines Reduktionsmittels, und die anschließende Neutralisierung bzw. Fixierung durch Aufbringung eines Oxidationsmittels, wodurch die Cystin-Disulfidbrücken wiederhergestellt werden.

Das überwiegend eingesetzte Reduktionsmittel ist auch heute noch die Thioglykolsäure, auch in Form ihrer Salze, insbesondere des Ammoniumsalzes, obwohl zahlreiche andere Thioverbindungen für diesen Zweck vorgeschlagen wurden, die sich jedoch in der Praxis zumeist nicht durchgesetzt haben.

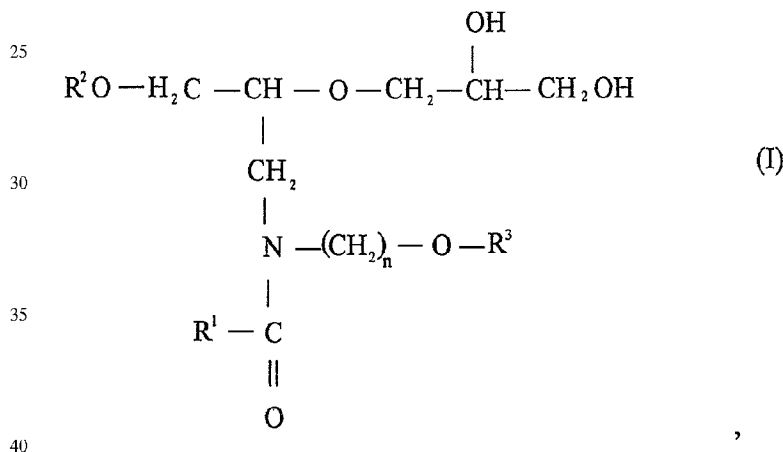
Die Thioglykolate enthaltenden Zusammensetzungen werden üblicherweise bei einem pH-Wert zwischen 8 und 10, insbesondere 8,5 und 9,5, eingesetzt, was bei wiederholten, zeitlich nahe zusammenliegenden Anwendungen zu Haarschädigungen führen kann.

Es wurde daher auch schon vorgeschlagen, Dauerwellen im schwach sauren, neutralen bzw. schwach alkalischen pH-Bereich zwischen etwa 6,5 und 8,5 anzuwenden.

Das hierfür meist verwendete Reduktionsmittel Glycerinmonothioglykolat wird jedoch aufgrund seiner sensibilisierenden Nebenwirkung nur beschränkt eingesetzt.

Die vorliegende Erfindung geht daher von der Aufgabenstellung aus, ein Dauerwellmittel für menschliche Haare zu schaffen, das einerseits eine gute Wellwirksamkeit aufweist, andererseits jedoch die Haarschädigung verringert und Elastizität, Volumen und Sprungkraft des dauergewellten Haares verbessert.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, einem Dauerwellmittel auf wäßriger Basis eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleiche oder verschiedene Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $\text{R}^3$  für eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppe steht, und  $n$  eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3, ist, zuzusetzen.

Dadurch wird nicht nur eine mögliche Haarschädigung, insbesondere bei mehrfacher kurzfristiger Dauerwellung, verhindert, sondern dem dauergewellten Haar zusätzlich Sprungkraft, Volumen und Elastizität vermittelt. Darüber hinaus wird auch noch eine vertiefte Wellwirkung erzielt.

Diese Verbindungen sind aus der JP-A 07124825 und der JP-A 08319263 bekannt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I im Rahmen der Erfindung sind solche, in der der Rest  $\text{R}^1$  eine  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ -Alkylgruppe und der Rest  $\text{R}^2$  eine  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylgruppe bedeuten.

Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel I ist diejenige, bei denen  $\text{R}^1$  einen  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -Alkylrest,  $\text{R}^2$  einen  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -Alkylrest,  $\text{R}^3$  einen Methylrest, und  $n$  3 darstellen.

Der Anteil dieser Verbindung liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 10, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung der erfindungsgemäßen Mittels.

Die erfindungsgemäßen Dauerwellmittel enthalten vorzugsweise eine reduzierende Thioverbindung. Bevorzugt sind Thioglykolsäure und Thiomilchsäure sowie deren Salze, insbesondere die Ammonium- und Ethanolaminsalze.

Weitere einsetzbare Thioverbindungen sind insbesondere Cystein bzw. dessen Hydrochlorid, Homocystein, Cysteamin, N-Acetylcystein, Thioglycerin, Ethandiolmonothioglykolat, 1,2-Propylenglykolmonoglykolat (vgl. auch WO-A 93/1791), 1,3-Propandiolmonothioglykolat bzw. das daraus resultierende Isomerengemisch, 1,3-Butandiol- und 1,4-Butandiolmonothioglykolat bzw. deren Isomerengemische, Polyethylenglykol- wie Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmonothioglykolate, Glycerinmonothiolactate und weitere Thiosäuren und deren Ester sowie Gemische derselben.

Auch die Verwendung anorganischer reduzierender Schwefelverbindungen wie Natriumhydrogensulfid ist prinzipiell möglich.

Der Gesamtgehalt an Reduktionsmitteln in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt üblicherweise 2,5 bis etwa 15 Gew.-%, berechnet auf freie Thioglykolsäure als Bezugssubstanz.

Die Reduktionsmittel enthaltenden Dauerwellpräparate können, falls erforderlich, einen Gehalt an Alkalisierungsmitteln aufweisen. Die Menge ist abhängig vom reduzierenden Wirkstoff und dem angestrebten pH-Wert der Zusammensetzung. Vorzugsweise enthält die Reduktionsmittel-Zusammensetzung etwa 0,1 bis etwa 5, insbesondere etwa 0,5 bis etwa

2,5 Gew.-% desselben.

Bevorzugte Alkalisierungsmittel im Rahmen der Erfindung sind Ammoniumcarbamat, Ammoniak und/oder Ammonium(bi)carbonat. Es wird die Einstellung eines pH-Wertes im Bereich zwischen etwa 6,5 und etwa 9,5, vorzugsweise etwa 7 bis 8,5, angestrebt.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Dauerwellmittel enthalten vorzugsweise auch Tenside. Deren Anteil liegt bei etwa 0,1 bis etwa 10, insbesondere etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% der das Reduktionsmittel enthaltenden Zusammensetzung.

Sowohl bei den in den Reduktionsmittel-Zusammensetzungen als auch bei den in den Fixiermitteln eingesetzten Tensiden handelt es sich vorzugsweise um die bekannten anionaktiven Produkte, die gegebenenfalls auch in Kombination mit nichtionischen Tensiden zum Einsatz gelangen.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere die bekannten Alkylethersulfate und -carbonsäuren, insbesondere in Form ihrer Alkalisalze, sowie Eiweiß-Fettsäure-Kondensate.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäurealkanolamide, Aminoxide und vor allem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglucoside.

Ist können auch amphotere Tenside wie die bekannten Betaine und Amidobetaine sowie, insbesondere in kationischen Fixierungen, kationaktive Tenside wie quaternäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden.

Ein weiterer wünschenswerter Bestandteil der erfindungsgemäß verwendeten Reduktionsmittel-Zusammensetzungen ist ein C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiol bzw. dessen Ether, insbesondere Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylether.

Bevorzugte Substanzen sind in diesem Zusammenhang 1,2- und 1,3-Propandiol, 1-Methoxypropanol(-2), 1-Ethoxypropanol(-2), 1,3- und 1,4-Butandiol, Diethylenglykol und dessen Monomethyl- und Monoethylether sowie Dipropylenglykol und dessen Monomethyl- und Monoethylether.

Der Anteil dieser Diole liegt vorzugsweise zwischen etwa 1 bis etwa 15, insbesondere etwa 5 bis 10 Gew.-% der Reduktionsmittel-Zusammensetzung.

Neben den C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiolen bzw. deren Ethern können zusätzlich auch Monoalkohole wie Ethanol, Propanol-1, Propanol-2 sowie Polyalkohole wie Glycerin und Hexantriol, Ethylcarbitol, Benzylalkohol, Benzyloxyethanol sowie Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on), N-Alkylpyrrolidone und Harnstoff Verwendung finden.

Weitere mögliche zusätzliche Bestandteile sind kationische, anionische, nichtionische und amphotere Polymere, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 5, insbesondere etwa 0,25 bis 2,5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung des Wellmittels.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Mittel können selbstverständlich alle in Dauerwellmitteln üblichen Stoffe enthalten, auf deren detaillierte Aufzählung hier verzichtet wird, und als (wäßrige) Lösungen, Emulsionen, Cremes, Schäume etc. vorliegen.

Es kann sich dabei um einphasige Produkte oder um in getrennten Verpackungen untergebrachte Zusammensetzungen handeln, die bei der Anwendung vereinigt werden, wie sie z. B. in der DE-C 43 04 828 beschrieben sind.

Zur Vermeidung von Wiederholungen wird hierzu auf den Stand der Technik verwiesen, wie er beispielsweise in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A12 (1986), S. 588 bis 591, sowie insbesondere in der Monographie von K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989, Hüthig-Verlag), S. 823 bis 840, sowie in dem Übersichtsartikel von D. Hollenberg et. al. in "Seifen-Öle-Fette-Wachse", 117 (1991), S. 81-87 beschrieben ist.

Die dort geoffenbarten Zusammensetzungen und Einzelbestandteile, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird, können auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Die Verbindung der Formel I kann nicht nur in den eigentlichen Dauerwellmitteln, sondern auch in, gegebenenfalls reduktionsmittelfreien, Vorbehandlungs- oder Zwischenbehandlungsmitteln eingesetzt werden. Solche Mittel werden erfindungsgemäß also ebenfalls unter dem Begriff Dauerwellmittel verstanden.

Falls erwünscht, kann vor dem Auftrag des Reduktionsmittels noch ein Vorbehandlungsmittel appliziert werden, wie es beispielsweise in der DE-A 37 40 926 beschrieben ist. Nach dem Aufbringen dieses Vorbehandlungsmittels wird das Haar aufgewickelt und die Reduktionsmittel-Zusammensetzung aufgetragen. Nach etwa 15- bis 30-minütiger Einwirkung und Spülung erfolgt die Fixierung mit üblichen, aus dem Stand der Technik hinreichend bekannten Peroxid- oder Bromat-Zusammensetzungen.

Ebenso kann selbstverständlich auch eine an sich bekannte Zwischenbehandlung zwischen Reduktions- und Neutralisierungsphase erfolgen.

Die Erfindung umfaßt auch die Verbindung der Formel I enthaltende Fixiermittel für Dauerwellen auf Basis üblicher Wasserstoffperoxid- oder sonstiger Oxidationsmittel-Zusammensetzungen, deren Grundrezeptur aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt ist.

Die folgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung.

## Beispielhafte Rahmenrezeptur für ein erfindungsgemäßes Dauerwellmittel

	Gew.-%
5 Ammoniumthioglykolat (71%-ig)	17-20
Cysteinhydrochlorid	0,05-0,15
Glycin	1-2
Thiomilchsäure	2-6
1,2-Propandiol	1,5-3,5
10 Ammoniumhydrogencarbonat	3,5-5
PEG-35 hydriertes Ricinusöl	0,3-0,6
Laureth-23	0-0,6
Ethoxydiglykol	0-2,5
Isopropylalkohol	1-3
15 Weizenproteinhydrolysat	0-0,5
Cetrimoniumchlorid	0,1-0,3
Kationisches Polymer (Polyquaternium)	0,3-0,6
Verbindung der Formel I	0,05-2,5
Trübungsmittel	0-0,3
20 Kationische Siliconemulsion (Dow Corning 939)	0-0,3
Parfum	0,03-0,6
Ammoniak	ad pH 7,3-7,8
Wasser	ad 100

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung.

### Beispiel 1

#### Dauerwelle für normales Haar

	Gew.-%
30 Ammoniumthioglykolat (50%-ig)	21,60
Ammoniumhydrogencarbonat	5,00
Kationisches Polymer	1,00
(Polyquaternium-11)	
35 Nichtionischer Emulgator	0,80
(Hydrierter Ricinusölpolyolester)	
Ethoxydiglykol	1,50
Chlorophyllin	0,05
Verbindung der Formel I	0,15
40 ( $R^1 = C_{13}H_{27}$ ; $R^2 = C_{16}H_{33}$ ; $R^3 = CH_3$ ; $n = 3$ )	
Entschäumer, Trübungsmittel, Parfum	q.s.
Ammoniak	pH 8,5
Wasser	ad 100,00

45 Die Dauerwellung erfolgte durch 20- bis 30-minütige Einwirkung auf das auf Lockenwickler gewickelte Haar, Ausspülen und anschließende Fixierung mit der folgenden Zusammensetzung:

	Gew.-%
50 Wasserstoffperoxid	2,5
Cetylstearylalkohol	2,0
Natriumlaurylathersulfat	1,2
$C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkylpolyglykolether	1,0
Stabilisator, Parfumöl	q.s.
55 Wasser	ad 100,0

Nach erneutem Ausspülen und Trocknen wurde eine ausdrucksvolle Dauerwelle erzielt, die Sprungkraft und Elastizität aufwies.

Eine mit einer identischen Zusammensetzung, die jedoch keine Verbindung der Formel I enthält, durchgeführte Dauerwellung zeigte im direkten Vergleich im Halbseitentest eine klar verringerte Wellintensität sowie weniger Glanz und Elastizität.

## Beispiel 2

## Zweiphasen-Produkt (Neutral-Dauerwelle)

## Teil A

5

	Gramm	
Ammoniumhydrogencarbonat	4,50	
1,2-Propandiol	1,00	
Verbindung der Formel I	0,50	10
(R <sup>1</sup> =C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ; R <sup>2</sup> =C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ; R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub> ; n = 3)		
Kationisches Polymer (Polyquaternium-22)	1,00	
Cocoamidopropylbetain	1,00	
Nichtionischer Lösungsvermittler	0,80	
Parfüm, Trübungsmittel	q.s.	15
Wasser	@ 72,00	
eingestellt mit NH <sub>3</sub> auf pH 8,6.		

## Teil B

20

	Gramm	
Ammoniumthioglykolat, 70%-ig	18,0	
Thiomilchsäure	2,0	
1,2-Propandiol	0,5	25
Wasser	28,0	
eingestellt mit NH <sub>3</sub> auf pH 5,5		

Die Teilzusammensetzungen A und B wurden getrennt in ein bekanntes Zweikammerbehältnis eingebracht und unmittelbar vor der Anwendung auf das Haar durch Zerstören der Trennwand vereinigt, wobei ein Produkt mit einem pH-Wert von 7,4 erhalten wurde.

Die Dauerwellung und Fixierung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Selbst nach fünffacher Anwendung am "künstlichen Kopf" wurde im Halbseitenversuch, im Gegensatz zu der mit einer Zusammensetzung ohne Verbindung der Formel I behandelten anderen Haarahälfte, keinerlei Haarschädigung festgestellt.

35

## Beispiel 3

## Dauerwell-Zwischenbehandlungsmittel

	Gew.-%	
Verbindung der Formel I	0,15	40
(R <sup>1</sup> =C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ; R <sup>2</sup> =C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ; R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub> ; n = 3)		
Magnesiumsulfat · 7H <sub>2</sub> O	8,00	
Weizenproteinhydrolysat	0,50	
Citronensäure · H <sub>2</sub> O	0,50	45
Glutaminsäure	0,50	
Nichtionischer Lösungsvermittler	0,60	
Parfüm	0,30	
Ammoniak	pH 4,5	50
Wasser	ad 100,00	

Diese Zusammensetzung wurde zwischen dem Reduktions- und Fixiervorgang aufgebracht und resultierte in einer positiven Beeinflussung der Wellwirksamkeit sowie der Elastizität und der Sprungkraft des Haares.

55

60

65

## Beispiel 4

## Dauerwell-Vorbehandlungsmittel

5		Gew.-%
	Verbindung der Formel I	1,00
	( $R^1 = C_{13}H_{27}$ ; $R^2 = C_{16}H_{33}$ ; $R^3 = CH_3$ ; $n = 3$ )	
	PEG-60 hydriertes Ricinusöl	1,50
10	Natriumpolyoxyethylenlauryl etherphosphat (4 EO)	0,25
	Glycerin	3,00
	Kationisches Polymer (Polyquaternium-6)	0,50
	Weizenproteinhydrolysat	0,50
	Citronensäure	0,20
15	Kationisches Silikonemulsion (Dow Corning® 939)	0,50
	Ammoniak	ad pH 5,5
	Wasser	ad 10,0

## Beispiel 5

## 20 Fixiermittel

		Gew.-%
25	Verbindung der Formel I	0,10
	( $R^1 = C_{13}H_{27}$ ; $R^2 = C_{16}H_{33}$ ; $R^3 = CH_3$ ; $n = 3$ )	
	Wasserstoffperoxid (50%ig)	4,50
	Kationische Polymere	
	Polyquaternium-7	0,40
30	Polyquaternium-35	0,50
	Kokosaminoxid	1,00
	PEG 35-hydriertes Ricinusöl	0,50
	Kationische Silikonemulsion (Dow Corning® 939)	0,20
	1,3 Butandiol	1,0
35	1,2-Propandiol	1,0
	Lösungsvermittler, Stabilisator, Parfum	q. s.
	Phosphorsäure	pH 3,0
	Wasser	ad 100,0

## 40 Beispiel 6

## Zweikomponenten-Fixierung

## Zusammensetzung A

45		Gramm
	Wasserstoffperoxid (50%-ig)	5,0 g
	Stabilisator, Phosphorsäure	pH 3,0
50	Wasser	ad 10,0 g

## Zusammensetzung B

55		Gramm
	Verbindung der Formel I	0,05
	( $R^1 = C_{13}H_{27}$ ; $R^2 = C_{16}H_{33}$ ; $R^3 = CH_3$ ; $n = 3$ )	
	Cocoamidopropylbetain	1,00
	Cocoamphoacetat	0,40
60	1,2-Propandiol	2,00
	Kationisches Polymer	0,50
	(Polyquaternium-1)	
	Lösungsvermittler, Parfum	q. s.
	Wasser	ad 90,00

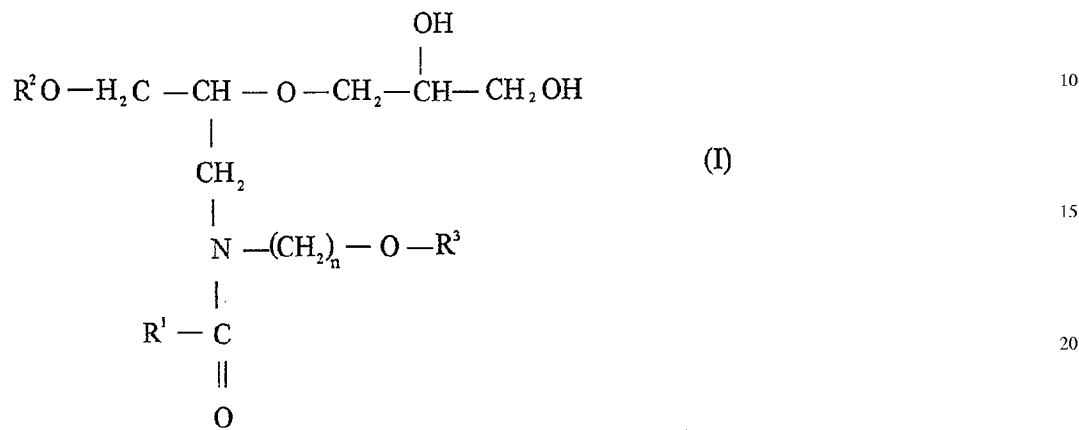
65 Bei der Verwendung werden die Zusammensetzungen A und B vereinigt, wobei ein Produkt mit einem pH-Wert von 3,5 erhalten wird

Die Anwendung dieser Fixiermittel nach den Beispielen 5 oder 6 bei der Fixierung einer durch Einwirkung eines üblichen Dauerwellmittels erhaltenen Verformung ergab eine ausdrucksvolle elastische, sprunghafte Dauerwelle mit ho-

hem Haarvolumen.

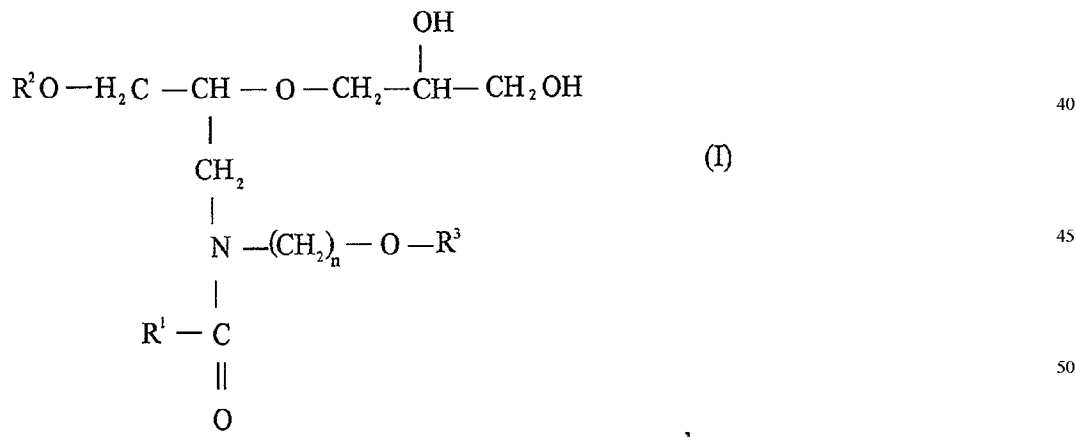
## Patentansprüche

1. Mittel zur dauerhaften Verformung von menschlichen Haaren auf wäßriger Basis, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel 5



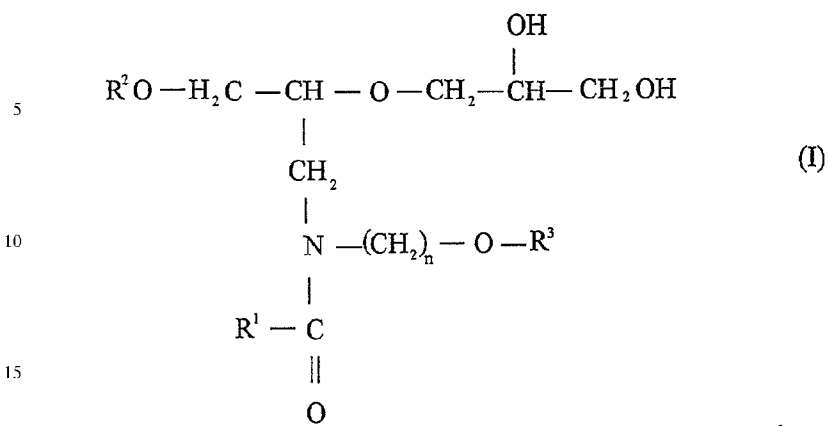
worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleiche oder verschiedene Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $\text{R}^3$  für eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppe steht, und n eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3, ist. 25

2. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend ein schwefelhaltiges Reduktionsmittel und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I. 30
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 und 2, enthaltend 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel I, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels. 35
4. Mittel nach Anspruch 3, enthaltend 0,05 bis 5 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel I, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels.
5. Fixiermittel für Dauerwellen auf wäßriger Basis, enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel 35



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleiche oder verschiedene Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $\text{R}^3$  für eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppe steht, und n eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3, ist. 55

6. Fixiermittel nach Anspruch 5, enthaltend 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel I, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels. 60
7. Verwendung von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I 65



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleiche oder verschiedene Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $\text{R}^3$  für eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppe steht, und n eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3, ist, in Dauerwellmitteln und Fixiermitteln hierfür auf wäßriger Basis zur Verbesserung der Wellwirksamkeit und/oder Herabsetzung der Haarschädigung und/oder Verbesserung der Konditionierung des Haares.